

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2019/209010 A1

2019년 10월 31일 (31.10.2019) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

B01D 71/06 (2006.01) B01D 61/00 (2006.01)  
B01D 67/00 (2006.01) B01D 61/02 (2006.01)  
B01D 69/10 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)  
B01D 69/12 (2006.01)

서울시 서초구 사임당로 157 9동 1205호, Seoul (KR). 권효은 (KWON, Hyo Eun); 03679 서울시 서대문구 수석로 100 1단지 115동 2002호, Seoul (KR). 권순진 (KWON, Soon Jin); 34163 대전시 유성구 복용동로76번길 61 캠퍼스빌 301호, Daejeon (KR).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/004899

(74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 06242 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, Seoul (KR).

(22) 국제출원일: 2019년 4월 23일 (23.04.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) 공개언어: 한국어

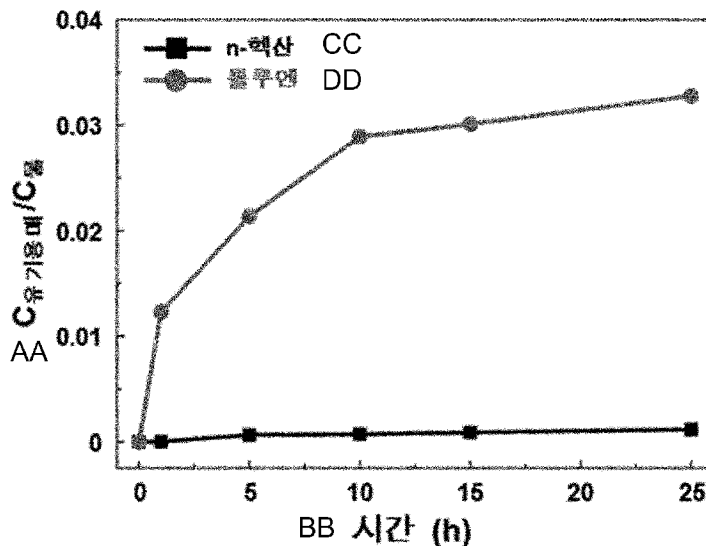
(30) 우선권정보: 10-2018-0046928 2018년 4월 23일 (23.04.2018) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이정현 (LEE, Jung-hyun); 02803 서울시 성북구 종암로 25길 30, 115동 1101호(종암동, 삼성 래미안 아파트), Seoul (KR). 박성준 (PARK, Sung Joon); 06625

(54) Title: TECHNIQUE FOR MANUFACTURING SEPARATOR USING AROMATIC HYDROCARBON AND HAVING EXCELLENT SOLUTE REMOVAL PERFORMANCE

(54) 발명의 명칭: 방향족 탄화수소를 이용한 우수한 용질 제거 성능을 가진 분리막 제조 기술



AA ... C organic solvent / C water  
BB ... Hour (h)  
CC ... n-Hexane  
DD ... Toluene

(57) Abstract: The present invention relates to a thin-film composite separator and a manufacturing method therefor. The thin-film composite separator according to the present invention has superior water permeability and an excellent salt (NaCl) removal rate and/or boron removal rate.

(57) 요약서: 본 발명은 막막 복합체 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 막막 복합체 분리막은 우수한 수투과도와 함께 우수한 염(NaCl) 제거율 및/또는 보론 제거율을 가질 수 있다.

[다음 쪽 계속]



WO 2019/209010 A1

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 방향족 탄화수소를 이용한 우수한 용질 제거 성능을 가진 분리막 제조 기술

#### 기술분야

[1] 본 발명은 방향족 탄화수소를 이용한 박막 복합체 분리막의 제조 방법 및 상기 제조 방법에 의해 제조된 박막 복합체 분리막에 관한 것이다.

[2]

#### 배경기술

[3] 일반적으로 수처리 및 해수담수화 공정에 사용되는 분리막은 다공성 지지체 위에 선택층이 결합되어 있는 박막 복합체 형태로 제조된다. 선택층은 지지체 위에서 서로 섞이지 않는 두 종류의 용매 내에 각각 용해되어있는 두 유기단량체 간의 계면중합을 통해 제조된다.

[4] 상용화 역삼투 분리막의 경우 일반적으로, 1 nm 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 기공을 가지는 다공성의 폴리스ulfone(polysulfone) 지지체 위에, 아민 단량체 수용액과 유기용매(주로 n-hexane)에 용해되어있는 아실클로라이드 단량체 용액을 이용하여 계면을 형성시키고, 형성된 계면에서 단량체간의 축합중합반응을 통해 가교된 폴리아마이드 선택층을 형성한다.

[5] 일반적으로 담수에서 보론의 농도는 0.03 ppm 이하로 문제될 것이 없는 수준이다. 하지만 해수에 존재하는 보론의 농도는 4 내지 5 ppm으로 높은 수준이며, 상기 농도에서는 동식물과 사람의 생식기능에 장애를 일으킬 수 있다. 이에 따라, 식수에 대한 WHO의 수질기준은 보론 0.5 ppm 이하, EU의 수질기준은 보론 1 ppm 이하로 설정되었다.

[6] 그러나, 보론은 해수 내에서 비이온화 물질인 붕산(boric acid,  $\text{H}_2\text{BO}_3$ ) 형태로 존재하여, 일반적인 역삼투 분리막으로 제거하기가 어렵다고 보고되고 있다. 현재 일반적인 역삼투 분리막 사용시의 보론의 제거율은 Brackish RO 공정압력 조건(15.5 bar)에서 약 60 내지 70% 정도로, WHO의 수질기준에 미치지 못하는 상황이다.

[7] 이에 따라 해수담수화에 있어서, 우수한 보론 제거율을 가지는 역삼투 분리막의 연구가 계속되고 있다.

[8]

[9] 한편, 정삼투 분리기술은 반투막을 사이에 두고 압력을 가하는 역삼투 분리기술과는 달리, 외부 구동압력 없이 농도차에 의해 발생하는 삼투압을 이용하여 물질을 분리하는 수처리 공정기술이다. 상기 기술은 저에너지형 해수담수화 및 탈염, 하·폐수처리 등의 수처리 분야를 비롯하여, 식품 및 바이오 생산물의 정제, 염분차 발전을 통한 에너지 생산 등 다양한 공정 분야에 적용될 수 있다.

- [10] 최근 정삼투용 분리막은 수투과도를 향상시키기 위하여, 다공성 지지체와 박막 선택층으로 구성된 박막 복합체의 형태로 개발되고 있다. 상기 정삼투용 분리막의 성능은 선택층뿐만 아니라, 지지체의 물리화학적 구조에 큰 영향을 받는다. 즉, 정삼투용 분리막이 높은 수투과특성을 가지기 위해서는 높은 친수성, 높은 기공도 및 기공연결도를 가지면서, 두께가 얇은 지지체를 사용하여 분리막 내 내부농도분극(internal concentration polarization, ICP)을 최소화시키는 것이 바람직하다. 또한, 높은 선택도를 갖는 선택층을 제조하기 위해서는 작고 균일한 기공구조를 갖는 지지체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [11] 한편, 이상적인 분리막은 높은 투과성능, 선택도와 함께, 우수한 기계적·화학적 내구성을 가져, 다양한 응용환경에 적용될 수 있어야 한다.
- [12] 현재까지, 지지체에 폴리설폰(polysulfone, PSF), 폴리에터설폰(polyethersulfone, PES), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 및 폴리케톤(polyketone) 등의 다양한 고분자들이 사용되었다. 폴리설폰의 경우, 유기용매에 대한 내구성이 약하여 공장폐수 또는 화학합성 폐기물과 같이 유기용매(DMF, NMP, toluene, THF 등)가 포함된 오염물을 처리하는 분야에는 사용할 수 없다.

[13]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [14] 종래 기술로 제조된 분리막은, 특히 WHO의 수질기준을 만족시킬 수 있는 보론의 제거가 불가능하였다.
- [15] 따라서, 본 발명은 기존의 분리막보다 우수한 보론 제거율을 가지는 박막 복합체 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [16] 또한, 본 발명은 우수한 수투과도, 염 제거율 및 염선택도를 가지는 박막 복합체 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[17]

### 과제 해결 수단

- [18] 본 발명은 지지체 상에 선택층을 형성하는 단계를 포함하고,
- [19] 상기 선택층은 지지체 상에 제 1 유기단량체 및 제 1 용매를 포함하는 제 1 용액 및 제 2 유기단량체 및 제 2 용매를 포함하는 제 2 용액을 순차적으로 함침 또는 도포하고, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액 간의 계면중합을 통해 제조되며,
- [20] 상기 제 2 용매는 톨루엔, 자일렌, 쿠멘 또는 디부틸프탈레이트인 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 제공한다.
- [21]
- [22] 또한, 본 발명은 전술한 제조 방법에 의해 제조되며,
- [23] 지지체; 및
- [24] 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 박막 복합체 분리막을 제공한다.

[25]

**발명의 효과**

[26] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막의 제조 방법은 선택층의 제조시 유기용매로 톨루엔, 자일렌, 쿠멘 또는 디부틸프탈레이트를 사용하므로, 계면중합 과정에서 아민 단량체의 유기용매 층으로의 확산을 매우 빠르게 촉진시켜, 선택층의 합성 속도를 월등히 향상시킬 수 있다. 이를 통해, 기존의 박막 복합체 분리막의 선택층보다 매우 얇고 가교 밀도가 높은 선택층을 제조할 수 있다.

[27] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 기존의 박막 복합체 분리막과 상용분리막 대비 매우 우수한 염(NaCl) 및 용질 제거율, 수투과도 및 염선택도를 가진다. 특히, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 매우 우수한 보론 제거율을 가진다. 따라서, 수처리용 박막 복합체 분리막으로 효율적이다.

[28]

**도면의 간단한 설명**

[29] 도 1은 제 1 용매(물)에 용해되어 있는 제 1 유기단량체(MPD)의 제 2 용매(n-헥산 또는 톨루엔) 상으로의 확산 속도를 나타내는 그래프이다. 상기 그래프는 시간에 따른 제 1 용매와 제 2 용매에 용해되어 있는 MPD의 농도 비를 나타낸다.

[30] 도 2는 톨루엔, 자일렌 및 n-헥산을 이용한 박막 복합체 분리막의 선택층의 표면 구조 비교 사진이다.

[31] 도 3은 톨루엔, 자일렌 및 n-헥산을 이용한 박막 복합체 분리막의 단면 구조 비교 사진이다.

[32]

**발명의 실시를 위한 최선의 형태**

[33] 이하, 본 발명의 박막 복합체 분리막의 제조 방법을 구체적으로 설명한다.

[34] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 지지체 상에 선택층을 형성하는 단계를 통해 제조될 수 있다.

[35] 본 발명에서 지지체는 선택층을 지지하고 박막 복합체 분리막의 기계적 강도를 보장하는 역할을 수행한다. 상기 지지체는 다공성 구조를 가질 수 있다.

[36] 이러한 지지체는 시중에서 시판되는 제품을 이용하거나, 합성하여 사용할 수 있다. 상기 지지체는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐 리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 셀룰로즈 아세테이트(cellulose acetate), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리에테리미드(polyetherimide, PEI), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), polysulfone(PSF), 폴리이서설폰(polyethersulfone, PES) 및 폴리벤조이미다졸(polybenzimidazole,

- PBI)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 수지로부터 형성될 수 있다.
- [37] 본 발명의 제조 방법에서는 지지체 상에 선택층을 형성하기 전에, 상기 지지체를 친수화 처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [38] 상기 친수화 처리에 의해 지지체의 표면에너지가 높아지므로, 선택층과의 결합력을 높일 수 있다. 이러한 친수화 처리는 지지체의 단면 또는 양면에 처리될 수 있으며, 단면에 처리될 경우 선택층이 형성되는 면에 처리될 수 있다. 일반적으로, 지지체는 소수성이므로, 상기 친수화 처리를 통해 선택층의 형성이 용이해 질 수 있다.
- [39] 이러한 친수화 처리는 화학적 산화, 플라즈마, UV 산화, 단원자층 증착(atomic layer deposition, ALD), 화학기상 증착(chemical vapor deposition, CVD), 무기물 코팅 또는 고분자 코팅 처리될 수 있다.
- [40] 상기 화학적 산화는 염산(hydrochloric acid), 황산(sulfuric acid), 질산(nitric acid), 과산화수소(hydrogen peroxide) 또는 차아염소산나트륨(sodium hypochlorite)을 포함하는 산성 용액이나, 수산화 나트륨(sodium hydroxide), 수산화 칼륨(potassium hydroxide) 또는 수산화 암모늄(ammonium hydroxide)을 포함하는 염기성 용액을 이용할 수 있고, 플라즈마 처리를 이용할 경우 단면 및 양면을 처리할 수 있다. 무기물 코팅에서 무기물로는 구리 산화물(copper oxide), 아연 산화물(zinc oxide), 티타늄 산화물(titanium oxide), 주석 산화물(tin oxide) 또는 알루미늄 산화물(aluminum oxide) 등을 이용할 수 있으며, 고분자 코팅에서 고분자로는 폴리하이드록시에틸렌메타크릴레이트(polyhydroxyethylenemethacrylate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리하이드록시메틸렌(polyhydroxymethylene), 폴리아릴아민(polyallyl- amine), 폴리아미노스티렌(polyaminostyrene), 폴리아크릴아마드(polyacrylamide), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 폴리바이닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리도파민(polydopamine) 등의 친수 특성이 있는 화합물을 이용할 수 있다.
- [41] 일 구체예에서 지지체의 재질이 폴리아크릴로니트릴(PAN)이면 강염기 처리를, 폴리설폰(PSF)이면 황산 처리를 수행할 수 있으며, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)이면 건식 산소 플라즈마 처리를 수행하여 지지체의 친수성을 증가시킬 수 있다. 또한, 지지체의 재질이 폴리에틸렌(PE)이면 산소 플라즈마 처리 또는 고분자 처리를 수행할 수 있다.
- [42] 본 발명에서는 친수화 처리 후, 지지체를 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 세척 용매로는 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 물 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있다.
- [43] 본 발명에서 선택층은 지지체 상에 형성되며, 상기 선택층은 고밀도의 얇은 박막으로 매끈한 표면을 가진다.
- [44] 본 발명에서 선택층은 계면중합법, 딥코팅법, 스프레이코팅법, 스핀코팅법 또는 층상조립(layer-by-layer)법을 통해 형성될 수 있으며, 본 발명에서는

- 계면중합법을 통해 형성될 수 있다.
- [45] 본 발명에서 상기 계면중합을 이용한 선택층의 형성은, 지지체 상에 제 1 유기단량체 및 제 1 용매를 포함하는 제 1 용액 및 제 2 유기단량체 및 제 2 용매를 포함하는 제 2 용액을 순차적으로 함침 또는 도포하고, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액 간의 계면중합을 통해 제조할 수 있다.
- [46] 일 구체예에서, 상기 제 1 유기단량체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 아민 또는 하이드록실기를 가지는 분자로서, m-페닐렌 디아민(m-phenylenediamine: MPD), p-페닐렌 디아민(p-phenylenediamine: PPD), o-페닐렌 디아민(o-phenylenediamine: OPD), 레조르시놀(resorcinol), 디에틸렌 트리아민(diethylene triamine: DETA), 메탄 디아민(methane diamine: MDA), 피페라진(piperazine: PIP), N-아미노 에틸 피페라진(N-aminoethyl piperazine: N-AEP), 트리에틸렌 테트라민(triethylene tetramine: TETA), 디에틸아미노 프로필 아민(diethyl propyl amine: DEPA), 이소포론디아민(isophoroediamine: IPDA), 4-4'-디아미노디페닐메탄(4,4'-diaminodiphenyl methane: DDM), M-자일렌 디아민(M-xylenediamine: MXDA) 4-4'-디아미노디페닐술포(4,4'-diaminodiphenyl sulphone: DDS) 및 하이드록시알킬아민(hydroxyalkylamine)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 상기 제 1 용액에서 제 1 유기단량체의 농도는 1 내지 10 w/v.% 또는 3 내지 6 w/v.%일 수 있다.
- [47] 일 구체예에서, 제 1 용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 에틸아세테이트, 디에틸에테르, 아세톤 및 클로로포름으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [48] 일 구체예에서, 제 2 유기단량체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 아실클로라이드기를 가지는 분자로서, 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride: TMC), 1-이소시아네이트-3,5-벤젠디카보닐클로라이드(1-isocyanato-3,5-benzenedicarbonyl chloride), 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride), 시클로헥산-1,3,5-트리카보닐 클로라이드(cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride) 및 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 상기 제 2 용액에서 제 2 유기단량체의 농도는 0.01 내지 4 w/v.% 또는 0.1 내지 2 w/v.%일 수 있다.
- [49] 또한, 제 2 용매(유기용매)는 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene) 큐멘(cumene) 또는 디부틸 프탈레이트(dibutyl Phthalate)일 수 있다. 상기 자일렌은 m-자일렌(m-xylene), o-자일렌(o-xylene) 및 p-자일렌(p-xylene)이며, 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [50] 본 발명의 실시예에서는 제 2 용매로 톨루엔 또는 자일렌을 사용할 수 있다.
- [51] 기존의 박막 복합체 분리막의 제조 방법에서는 유기용매로 n-헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매를 사용한다. 상기 n-헥산을 사용할 경우 보론 제거율은 약

60%로 낮은 효율을 보이며, 수투과도도 낮은 값을 가진다(본 발명의 비교예 1). 본 발명에서는 유기용매로 전술한 용매를 사용하여, 제 1 유기단량체의 유기용매층으로의 확산을 매우 빠르게 촉진시켜 보론 제거율이 매우 우수한 분리막을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 분리막은 상기 보론 제거율뿐만 아니라, 수투과도, 염(NaCl) 제거율 및 염선택도도 매우 우수한 효과를 가진다. 이는, 톨루엔 또는 n-헥산으로의 MPD의 확산 속도를 비교한 도 1의 그래프에서와 같이, n-헥산 대비 톨루엔으로의 MPD의 확산속도가 매우 높은 것으로부터 확인할 수 있다.

- [52] 본 발명의 실시예에서는 제 1 용액은 아민 단량체를 포함하고, 제 2 용액은 아실클로라이드 단량체를 포함하므로, 상기 단량체들 간의 계면중합을 통해 폴리아마이드(polyamide)를 포함하는 선택층을 합성할 수 있다.
- [53] 일 구체예에서, 지지체 상에 제 1 용액을 도포한 후, 지지체 표면의 과잉의 제 1 용액을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이때, 제 1 용액의 제거는 특별히 한정하지는 않으나, 에어건을 사용하거나 롤러를 사용하는 것이 좋다.
- [54] 또한, 본 발명에 따른 제조 방법에서는 선택층을 형성한 후 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [55]
- [56] 또한, 본 발명은 전술한 박막 복합체의 제조 방법에 의해 제조된 박막 복합체 분리막을 제공한다.
- [57] 상기 박막 복합체 분리막은 지지체; 및
- [58] 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함할 수 있다.
- [59] 본 발명에서 지지체는 다공성의 구조를 가지며, 선택층을 지지하고 박막 복합체 분리막의 기계적 강도를 보강하는 역할을 수행한다. 상기 지지체로 전술한 지지체를 사용할 수 있다.
- [60] 본 발명에서 지지체의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 5 내지 200  $\mu\text{m}$ , 10 내지 200  $\mu\text{m}$  또는 20 내지 170  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 두께 범위 내에서 박막 복합체 분리막으로서의 우수한 성능을 구현할 수 있다. 200  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 두께에서도 분리막으로 사용 가능한 물성 및 성능을 가지나, 수투과도의 저감과 함께 제조 비용의 상승을 가져올 수 있으므로 두께를 5 내지 200  $\mu\text{m}$ 로 조절하는 것이 좋다.
- [61] 또한, 지지체의 기공 크기는 1 내지 10000 nm, 1 내지 100 nm 또는 10 내지 30 nm일 수 있다. 또한, 기공도는 20 내지 90%, 30 내지 90%, 40 내지 90% 또는 50 내지 90%일 수 있다. 상기 기공 크기 및 기공도에서 우수한 물성을 가질 수 있다.
- [62] 본 발명에 따른 지지체는 친수화 처리된 지지체일 수 있다. 상기 친수화 처리는 전술한 바와 같다.
- [63] 본 발명에서 선택층은 지지체 상에 형성된다. 상기 선택층은 고밀도의 얇은 박막이다.
- [64] 상기 선택층은 폴리아마이드(polyamide), 폴리퓨란(polyfuran),

폴리에테르-폴리퓨란(polyether-polyfurane), 술폰화된 폴리술폰(sulfonated polysulfone), 폴리아미드-폴리에틸렌이민(polyamide via polyethylenimine), 폴리아미드-폴리에피아민(polyamide via polyepiamine), 폴리비닐아민(polyvinylamine), 폴리피롤리딘(polypyrrolidine), 폴리피페라진-아미드(polypiperazine-amide), 전 방향족 폴리아미드(fully aromatic polyamide), 반 방향족 폴리아미드(semi-aromatic polyamide), 가교결합된 폴리아미드(crosslinked polyamide), 가교결합된 전 방향족 폴리아미드(cross linked fully aromatic polyamide), 가교결합된 아랄킬 폴리아미드(crosslinked aralkyl polyamide) 및 레소시놀계 고분자(resorcinol based polymer)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 고분자를 포함할 수 있다.

- [65] 이러한 선택층의 두께는 3 nm 내지 1  $\mu\text{m}$ , 5 내지 500 nm 또는 5 내지 200 nm일 수 있다. 특히, 본 발명에서는 제 2 용매로 톨루엔, 자일렌, 쿠멘 또는 디부틸프탈레이트의 방향족 탄화수소를 사용하므로, 두께가 5 내지 80 nm, 5 내지 50 nm, 5 내지 30 nm 또는 10 내지 25 nm인 얇은 두께의 선택층을 용이하게 제조할 수 있다.
- [66] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 나노필트레이션(nanofiltration, NF), 정삼투(forward osmosis, FO), 가압식 정삼투(pressure assisted osmosis, PAO), 압력지연삼투(pressure-retarded osmosis, PRO) 및 역삼투(reverse osmosis, RO) 공정에 사용될 수 있다. 이때, 정삼투는 압력지연삼투(pressure-retarded osmosis, PRO) 또는 가압식 정삼투(pressure assisted osmosis, PAO)일 수 있다.
- [67] 특히, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 역삼투 공정에 사용될 경우, 얇은 선택층 두께를 가지고, 우수한 보론 제거율 및 염(NaCl) 제거율을 가진다. 이러한 박막 복합체 분리막의 보론 제거율은 80% 이상, 85% 이상, 89% 이상 또는 90% 이상일 수 있다. 또한, 염(NaCl) 제거율은 90% 이상, 95% 이상 또는 99% 이상일 수 있다.
- [68] 상기 보론 제거율 및 염(NaCl) 제거율은 Cross-flow filtration 장치를 이용하여, 유량 1 L/min, 25°C, 15.5 bar의 고압 조건에서, 5 ppm의 보론 수용액을 박막 복합체 분리막에 투과시켰을 때의 제거율을 나타낸다.
- [69] 따라서, 본 발명은 지지체; 및 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 보론(Boron) 제거용 또는 염(NaCl) 제거용 역삼투용 박막 복합체 분리막일 수 있다.
- [70]
- [71] 또한, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 정삼투 공정에 사용될 경우, 우수한 염(NaCl) 제거율을 가진다.
- [72] 일 구체예에서, 유량 0.6 Lmin<sup>-1</sup> 및 25 ± 0.5 °C에서 1 M의 NaCl 용액을 사용했을 때의 박막 복합체 분리막의 수투과도(Jw)는 20 Lm<sup>2</sup>h<sup>-1</sup> 이상 또는 30 Lm<sup>2</sup>h<sup>-1</sup> 이상일 수 있고, 염선택도(Jw/Js)는 0.3 Lg<sup>-1</sup> 이하일 수 있다.
- [73] 따라서, 본 발명은 지지체; 및 상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는

염(NaCl) 제거용 정삼투용 박막 복합체 분리막일 수 있다.

[74]

## 발명의 실시를 위한 형태

[75] 실시예

[76] 참고예 1. 용매의 종류에 따른 유기단량체 확산 속도 평가

[77] 용매의 종류에 따른 유기단량체의 확산 정도를 측정하였다.

[78] 먼저 50 mL 비커에 m-페닐렌 디아민(m-phenylenediamine: MPD) 4 w/v.%

수용액 20 mL를 넣고, 그 위에 유기용매 20 mL를 부어주었다. 이 때, 유기용매로 n-헥산과 톨루엔을 사용하였다.

[79] 이 후, 시간(0, 5, 10, 15 및 25 시간)에 따라 유기용매층(n-헥산층 및 톨루엔층)의 MPD 농도를 HPLC(High-performance liquid chromatography)를 이용하여 분석하였다. 그리고, 수용액 층에서 유기용매 층으로 확산된 MPD의 양을 계산하여 비교하고, 이를 통해, 수용액 내 MPD의 유기용매 층으로의 확산속도와 확산정도를 평가하였다.

[80]

[81] 본 발명에서 도 1은 물에 녹아있는 MPD가 방향족 탄화수소인 톨루엔과 지방족 탄화수소인 n-헥산으로 확산 되는 속도를 시간에 따라 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

[82] 상기 도 1에 나타난 바와 같이, MPD는 톨루엔에서 n-헥산과 비교하여 매우 우수한 확산속도를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[83]

[84] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3. 역삼투용 박막 복합체 분리막 제조

[85] 1) 다공성 지지체

[86] 표면 기공 크기가 10 내지 30 nm인 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN)(이하, 폴리아크릴로니트릴 지지체) 또는 표면 기공 크기가 100 내지 300 nm인 산소 플라즈마(O<sub>2</sub>-plasma) 처리 또는 폴리도파민이 코팅 처리된 친수성 폴리에틸렌(polyethylene, PE)(이하, 폴리에틸렌 지지체)을 다공성 지지체로 사용하였다.

[87]

[88] 이 때, 상기 폴리에틸렌에의 산소 플라즈마 처리는 UVFAB

systems(CUTE-MPR)을 사용하여 0.09 kPa의 압력 및 20 W의 플라즈마 세기하에서 20초 동안 처리를 수행하였다. 또한, 폴리도파민 코팅 처리는

Tris-HCl 버퍼 용액(10mM) 및 에탄올 1:1 혼합 용액에 도파민

하이드로클로라이드를 녹인 후(도파민 용액(2 g/L) 제조), 상기 도파민 용액에 폴리에틸렌을 40°C에서 8시간 동안 담지하여 수행하였다.

[89]

[90] 2) 선택층 제조

- [91] 제 1 용액의 제 1 용매(친수성 용매)로 물을 사용하고, 이에 포함되는 제 1 유기단량체로 m-페닐렌 디아민(m-phenylenediamine: MPD)을 사용하였다. 상기 제 1 용액에서 MPD의 농도는 4 w/v.% 였다.
- [92] 제 2 용액의 제 2 용매(유기용매)로 톨루엔(toluene), 자일렌(mixture of o-, m-, p-xylene, 대정화금) 또는 n-헥산을 사용하고(표 1), 이에 포함되는 제 2 유기단량체로 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride: TMC)를 사용하였다. 상기 제 2 용액에서 TMC의 농도는 1 w/v.% 였다.

[93]

[94] [표1]

	지지체	제 2 용액의 용매
실시예 1	PAN	톨루엔
실시예 2		자일렌
비교예 1		n-헥산
실시예 3	산소플라즈마 처리된 PE	톨루엔
비교예 2		n-헥산
실시예 4	폴리도파민이 코팅된 PE	톨루엔
비교예 3		n-헥산

[95]

[96] 선택층은 계면중합(interfacial polymerization)법을 이용하여 하기와 같이 제조하였다.

[97] (1) 지지체를 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)과 물을 사용하여 세척하였다.

[98] (2) 세척한 지지체를 반응틀로 고정하고, 제 1 용액 20 ml 부어 지지체 내에 제 1 용액을 함침시켰다.

[99] (3) 제 1 용액을 제거하고, 지지체 표면에 남은 미량의 제 1 용액을 에어건을 사용하여 제거하였다.

[100] (4) 그 위에 제 2 용액을 부어 계면중합반응을 통해 선택층을 합성하였다.

[101] (5) 미 반응한 제 2 유기단량체를 제 2 용액에서 사용한 용매로 세척하여 제거하고, 상온에서 3분 동안 건조하였다.

[102] (6) 70°C의 오븐에 넣고 5분 동안 건조한 후, 상온의 물에 넣어 보관하였다.

[103]

[104] 비교예 4. 상용 역삼투막

[105] 상용 역삼투막(Hydranautics- SWC4+)을 사용하였다.

[106]

[107] 본 발명에서 도 2 및 도 3은 실시예 1 내지 2 및 비교예 1에서 제조된 박막

복합체 분리막의 표면 구조(도 2, 선택층 표면) 및 단면 구조(도 3)를 나타낸 사진이다. 상기 도 2는 SEM 이미지이며, 도 3은 TEM 이미지이다.

- [108] 상기 도에 나타난 바와 같이, 제 2 용매(유기용매)로 톨루엔 또는 자일렌을 사용할 경우, 고밀도를 가지며 약 20 nm의 얇은 두께를 가지는 선택층을 제조할 수 있다.
- [109] 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 선택층의 두께가 얇아 수투과도가 높으며, 선택층이 고밀도이므로 염제거율이 우수한 특성을 가진다.
- [110]
- [111] 실험예 1. 성능 실험
- [112] (1) 조건
- [113] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 박막 복합체 분리막에 대하여 Cross-flow filtration 장치(Sepra Tek 사)를 이용하여 성능을 실험하였다.
- [114] 구체적으로, 유량 1 L/min, 온도 25°C, 압력 15.5 bar의 공정조건에서 2000 ppm NaCl 수용액 또는 5 ppm 보론 수용액을 분리막에 투과시켜, 수투과도, 염(NaCl) 제거율 및 보론 제거율을 측정하였다.
- [115] 상기 수투과도는 분리막 단위면적당, 단위시간당 투과된 물의 양으로부터 계산하였고, 염 또는 보론 제거율은 공급용액과 투과용액의 NaCl 또는 보론의 농도를 측정하여 계산하였다.
- [116]
- [117] (2) 결과
- [118] 상기 분리막의 성능 평가 결과를 하기 표 2에 기재하였다.
- [119]

[120] [표2]

	지지체/분리막	제 2 용액의 용매	수투과도(L m <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> )	NaCl 제거율(%)	보론 제거율(%)
실시예 1	PAN	톨루엔	26.1	99.9	90.3
실시예 2		자일렌	25.5	99.8	89.2
비교예 1		n-헥산	8.7	96.8	60.4
실시예 3	산소플라즈마 처리 PE	톨루엔	45.3	99.7	85.1
비교예 2		n-헥산	26.2	99.5	82.8
실시예 4	폴리도파민 코팅 PE	톨루엔	45.5	99.7	85.4
비교예 3		n-헥산	26.3	99.5	82.9
비교예 4	상용 역삼투막 (Hydranautics-SWC4+)		21.0	99.1	64.8

[121]

[122] 상기 표에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막(역삼투용)은 제조시 사용된 제 2 용매(유기용매)의 종류에 따라 성능차이를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[123] 구체적으로, 용매로 방향족 탄화수소, 즉 톨루엔 또는 자일렌을 사용한 실시예의 박막 복합체 분리막(실시예 1 내지 4)은 기존의 n-헥산을 이용한 박막 복합체 분리막(비교예 1 내지 3)뿐만 아니라 상용 역삼투막(비교예 4) 보다 우수한 수투과도 및 NaCl 제거율을 보였다. 또한, 매우 우수한 보론 제거율을 보였다.

[124] 이는 기존 박막 복합체 분리막 제조기술(비교예 1 내지 3)의 경우, 선택층의 두께를 얇고, 구조를 고밀도로 만들지 못하므로, 낮은 수투과도, 낮은 염(NaCl) 제거율 및 낮은 보론 제거율을 보이는 것이다.

[125] 반면, 본 발명에서는 두께가 얇고 고밀도를 가지는 선택층을 제조하여, 높은 수투과도, 높은 염(NaCl) 제거율, 및 높은 보론 제거율을 가지는 박막 복합체 분리막을 제조할 수 있다.

[126]

[127] 실시예 5 내지 6 및 비교예 5 내지 6. 정삼투용 박막 복합체 분리막 제조

[128] 1) 다공성 지지체

[129] 표면 기공 크기가 10 내지 30 nm인 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 또는 표면 기공 크기가 100 내지 300 nm인 폴리도파민이 코팅 처리된 친수성 폴리에틸렌(polyethylene, PE)을 다공성 지지체로 사용하였다.

[130] 이때, 폴리도파민의 코팅 처리는 실시예 4에서와 같이 수행하였다.

[131]

[132] 2) 선택층 제조

[133] 제 1 용액의 제 1 용매(친수성 용매)로 물을 사용하고, 이에 포함되는 제 1 유기단량체로 m-페닐렌 디아민(m-phenylenediamine: MPD)을 사용하였다. 상기 제 1 용액에서 MPD의 농도는 5 w/v.% 였다.

[134] 제 2 용액의 제 2 용매(유기용매)로 톨루엔(toluene) 또는 n-헥산을 사용하고, 이에 포함되는 제 2 유기단량체로 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride: TMC)를 사용하였다. 상기 제 2 용액에서 TMC의 농도는 1 w/v.% 였다.

[135]

[136] [표3]

	지지체	제 2 용액의 유기용매
실시예 5	PAN	톨루엔
비교예 5	PAN	n-헥산
실시예 6	폴리도파민이 코팅된 PE	톨루엔
비교예 6	폴리도파민이 코팅된 PE	n-헥산

[137]

[138] 선택층은 계면중합(interfacial polymerization)법을 이용하여 하기와 같이 제조하였다.

[139] (1) 지지체를 아이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)과 물을 사용하여 세척하였다.

[140] (2) 세척한 지지체를 반응틀로 고정하고, 제 1 용액 20 ml 부어 지지체 내에 제 1 용액을 함침시켰다.

[141] (3) 제 1 용액을 제거하고, 지지체 표면에 남은 미량의 제 1 용액을 에어건을 사용하여 제거하였다.

[142] (4) 그 위에 제 2 용액을 부어 계면중합반응을 통해 선택층을 합성하였다.

[143] (5) 미 반응한 제 2 유기단량체를 제 2 용액에서 사용한 용매로 세척하여 제거하고, 상온에서 3분 동안 건조하였다.

[144] (6) 70°C의 오븐에 넣고 5분 동안 건조 한 후, 상온의 물에 넣어 보관하였다.

[145]

[146] 비교예 7

[147] 박막 복합체 분리막으로 상용 HTI사의 CTA 단일 분리막을 사용하였다.

[148]

[149] 비교예 8

[150] 박막 복합체 분리막으로 상용 HTI사의 TFC 박막 복합체 분리막을 사용하였다.

[151]

[152] 실험예 2. 성능 실험

[153] (1) 조건

[154] 정삼투 공정에서 실시예 5 내지 6 및 비교예 5 내지 8에서 제조된 박막 복합체 분리막의 성능(수투과도, 역염투과도 및 염선택도)을 비교하였다.

[155] 구체적으로, 박막 복합체 분리막을 유량  $0.6 \text{ Lmin}^{-1}$ ,  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  공정조건에서 1 M의 NaCl 유도용액을 사용하여 수투과도, 역염투과도 및 염선택도를 비교하였다.

[156]

[157] (2) 결과

[158] 상기 분리막의 성능 평가 결과를 하기 표 4에 기재하였다.

[159]

[160] [표4]

	지지체/분리막	제 2 유기 단량체 용액의 용매	수투과도( $J_w$ , $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ )	역염투과도 ( $J_s$ , $\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ )	염선택도( $J_s/J_w$ , $\text{g}^{-1}\text{L}$ )
실시예 5	PAN	톨루엔	33.4	5.6	0.17
비교예 5		n-헥산	15.6	4.8	0.31
실시예 6	폴리도파민 코팅 PE	톨루엔	53.0	14.8	0.28
비교예 6		n-헥산	26.7	9.8	0.37
비교예 7	상용 정삼투막(HTI-CT A)	-	11.8	6.7	0.57
비교예 8	상용 정삼투막(HTI-TF C)	-	16.0	12.1	0.76

[161]

[162] 상기 표에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막(정삼투용)은 제조시 사용된 제 2 용매(유기용매)의 종류에 따라 성능차이를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[163]

구체적으로, 용매로 방향족 탄화수소, 즉 톨루엔을 사용한 실시예의 박막 복합체 분리막(실시예 5 내지 6)은 기존의 n-헥산을 사용한 박막 복합체 분리막(비교예 5 내지 6)뿐만아니라 상용 정삼투막(비교예 7 내지 8) 보다 우수한 수투과도 및 염선택도를 보였다.

[164]

본 발명에서는 두께가 얇고 고밀도를 가지는 선택층을 제조하여, 높은 수투과도 및 높은 염선택도를 가지는 박막 복합체 분리막을 제조할 수 있다.

[165]

### 산업상 이용가능성

[166]

본 발명에 따른 박막 복합체 분리막의 제조 방법은 선택층의 제조시 유기용매로 톨루엔, 자일렌, 쿠멘 또는 디부틸프탈레이트를 사용하므로, 계면중합 과정에서 아민 단량체의 유기용매 증으로의 확산을 매우 빠르게 촉진시켜, 선택층의 합성 속도를 월등히 향상시킬 수 있다. 이를 통해, 기존의 박막 복합체 분리막의 선택층보다 매우 얇고 가교 밀도가 높은 선택층을 제조할 수 있다.

[167]

본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 기존의 박막 복합체 분리막과 상용분리막 대비 매우 우수한 염(NaCl) 및 용질 제거율, 수투과도 및 염선택도를 가진다. 특히, 본 발명에 따른 박막 복합체 분리막은 매우 우수한 보론 제거율을 가진다. 따라서, 수처리용 박막 복합체 분리막으로 효율적이다.

[168]

## 청구범위

- [청구항 1] 지지체 상에 선택층을 형성하는 단계를 포함하고,  
상기 선택층은 지지체 상에 제 1 유기단량체 및 제 1 용매를 포함하는 제 1 용액 및 제 2 유기단량체 및 제 2 용매를 포함하는 제 2 용액을 순차적으로 함침 또는 도포하고, 상기 제 1 용액 및 제 2 용액 간의 계면중합을 통해 제조되며,  
상기 제 2 용매는 톨루엔, 자일렌, 쿠벤 또는 디부틸프탈레이트인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,  
지지체는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐 리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 셀룰로즈 아세테이트(cellulose acetate), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리에테리미드(polyetherimide, PEI), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), polysulfone(PSF), 폴리에서설폰(polyethersulfone, PES) 및 폴리벤조이미다졸(polybenzoimidazole, PBI)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 수지로부터 형성되는 박막 복합체 분리막.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,  
지지체 상에 선택층을 형성하기 전에, 상기 지지체를 친수화 처리하는 단계를 추가로 포함하는 박막 복합체 분리막의 제조 방법.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서,  
친수화 처리는 화학적 산화, 플라즈마, UV 산화, 단원자층 증착(atomic layer deposition, ALD), 화학기상 증착(chemical vapor deposition, CVD), 무기물 코팅 또는 고분자 코팅 처리인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,  
제 1 유기단량체는 m-페닐렌 디아민(m-phenylenediamine: MPD), p-페닐렌 디아민(p-phenylenediamine: PPD), o-페닐렌 디아민(o-phenylenediamine: OPD), 레조르시놀(resorcinol), 디에틸렌 트리아민(diethylene triamine: DETA), 메탄 디아민(methane diamine: MDA), 피페라진(piperazine: PIP), N-아미노 에틸 피페라진(N-aminoethyl piperazine: N-AEP), 트리에틸렌 테트라민(triethylene tetramine: TETA), 디에틸아미노 프로필 아민(diethyl propyl amine: DEPA), 이소포론디아민(isophoroediamine: IPDA), 4-4'-디아미노디페닐메탄(4,4'-diaminodiphenyl methane: DDM), M-자일렌 디아민(M-xylenediamine: MXDA) 4-4'-디아미노디페닐술폰(4,4'-diaminodiphenyl sulphone: DDS) 및

하이드록시알킬아민(hydroxyalkylamine)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

[청구항 6]

제 1 항에 있어서,

제 1 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 에틸아세테이트, 디에틸에테르, 아세톤 및 클로로포름으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

[청구항 7]

제 1 항에 있어서,

제 2 유기단량체는 트리메소일 클로라이드(trimesoyl chloride: TMC), 1-이소시아네이트-3,5-벤젠디카보닐클로라이드(1-isocyanato-3,5-benzenedicarbonyl chloride), 테레프탈로일 클로라이드(terephthaloyl chloride), 시클로헥산-1,3,5-트리카보닐 클로라이드(cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride) 및 이소프탈로일 클로라이드(isophthaloyl chloride)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 박막 복합체 분리막의 제조 방법.

[청구항 8]

지지체; 및

상기 지지체 상에 형성된 선택층을 포함하는 제1항에 따른 제조 방법에 의해 제조된 박막 복합체 분리막.

[청구항 9]

제 1 항에 있어서,

지지체는 친수화 처리된 것인 박막 복합체 분리막.

[청구항 10]

제 8 항에 있어서,

선택층은 폴리아마이드(polyamide), 폴리퓨란(polyfuran), 폴리에테르-폴리퓨란(polyether-polyfuran), 술폰화된 폴리술폰(sulfonated polysulfone), 폴리아미드-폴리에틸렌이민(polyamide via polyethylenimine), 폴리아미드-폴리에피아민(polyamide via polyepiamine), 폴리비닐아민(polyvinylamine), 폴리피롤리딘(polypyrrolidine), 폴리피페라진-아미드(polypiperazine-amide), 전 방향족 폴리아미드(fully aromatic polyamide), 반 방향족 폴리아미드(semi-aromatic polyamide), 가교결합된 폴리아미드(crosslinked polyamide), 가교결합된 전 방향족 폴리아미드(cross linked fully aromatic polyamide), 가교결합된 아랄킬 폴리아미드(crosslinked aralkyl polyamide) 및 레소시놀계 고분자(resorcinol based polymer)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 고분자를 포함하는 박막 복합체 분리막.

[청구항 11]

제 8 항에 있어서,

선택층의 두께는 3 nm 내지 1 um인 박막 복합체 분리막.

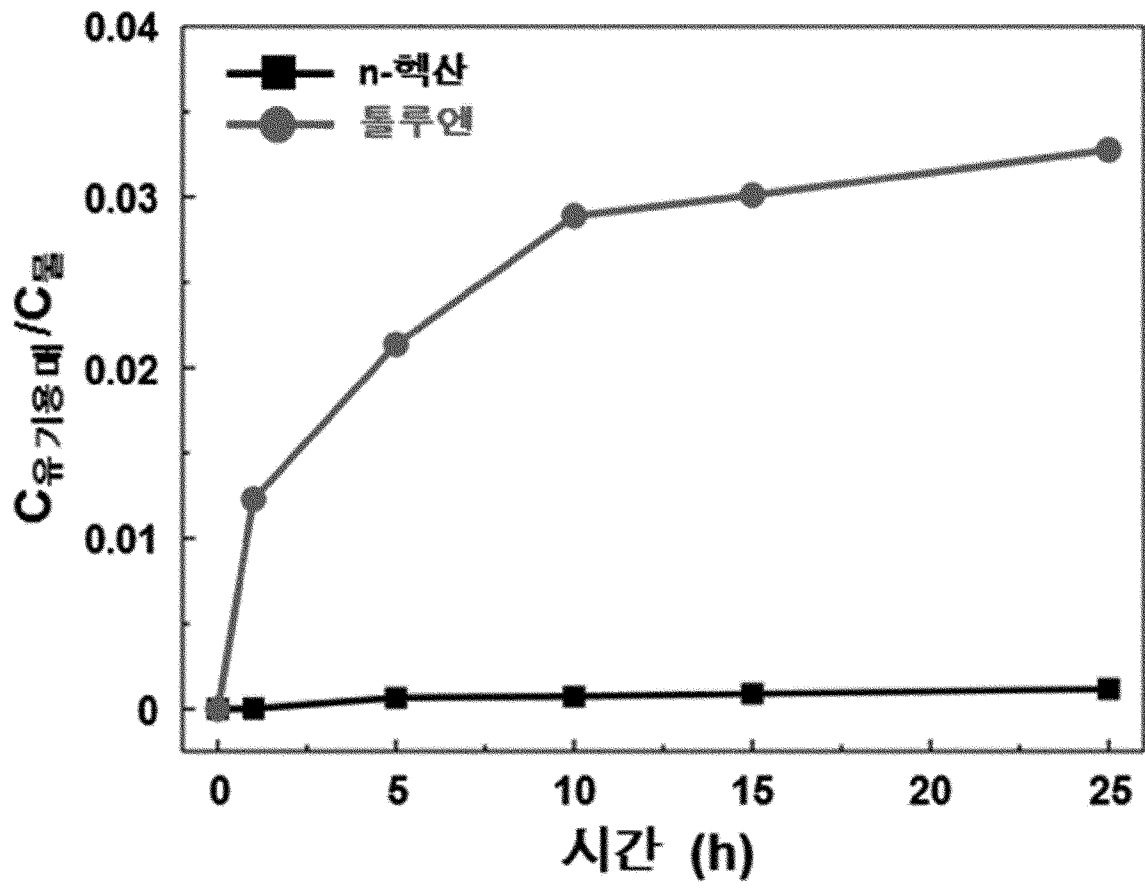
[청구항 12]

제 1 항에 있어서,

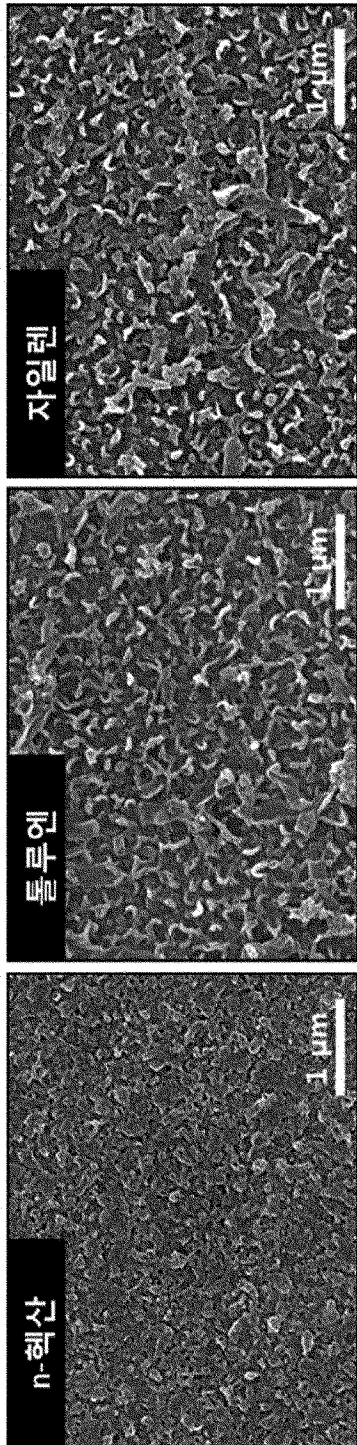
나노필트레이션(nanofiltration, NF), 정삼투(forward osmosis, FO), 가압식 정삼투(pressure assisted osmosis, PAO), 압력지연삼투(pressure-retarded osmosis, PRO) 또는 역삼투(reverse osmosis, RO) 공정에 사용되는 박막 복합체 분리막.

[청구항 13] 제 12 항에 있어서,  
역삼투 공정에 사용시 보론(Boron) 제거율은 80% 이상인 박막 복합체  
분리막.

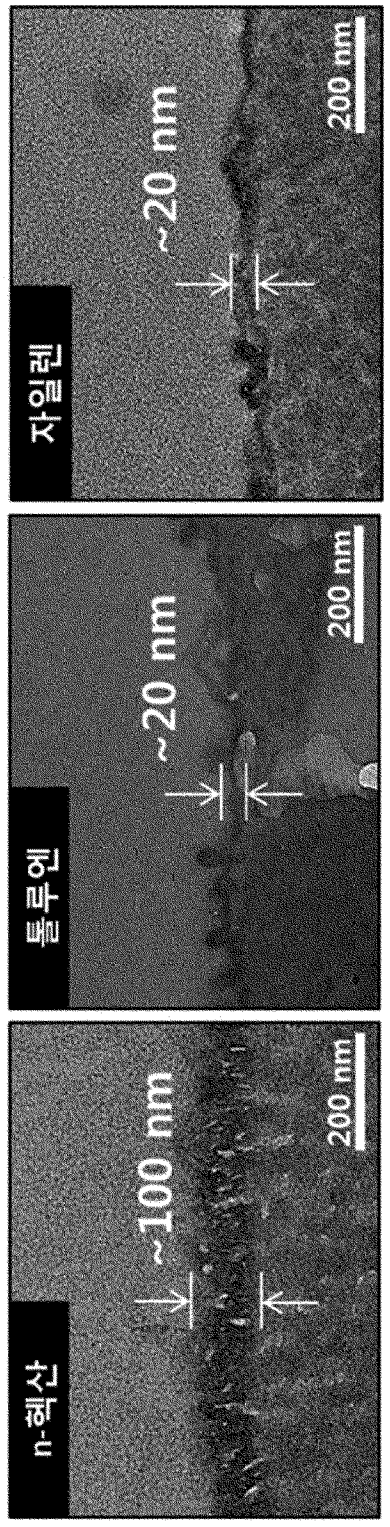
[도 1]



[도2]



[도3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/004899

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*B01D 71/06(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i, B01D 69/10(2006.01)i, B01D 69/12(2006.01)i, B01D 61/00(2006.01)i, B01D 61/02(2006.01)i, C02F 1/44(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D 71/06; B01D 61/00; B01D 61/02; B01D 69/10; B01D 69/12; B01D 71/56; B01D 67/00; C02F 1/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above  
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: support body, selective layer, organic monomer, solvent, thin film composite membrane

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2018-0006608 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 18 January 2018 See paragraph [0038]; and claims 1, 4, 5, 8, 9, 12, 13, 17-22.	1-13
X	KR 10-1519026 B1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 12 May 2015 See paragraph [0018]; and claims 1, 15-21, 28.	1-13
X	KR 10-2017-0079777 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 10 July 2017 See paragraphs [0061]-[0071], [0096]; and claims 1-5, 7-10.	1-13
A	KR 10-2016-0039918 A (LG CHEM, LTD.) 12 April 2016 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2007-0018529 A (SAEHAN INDUSTRIES INCORPORATION) 14 February 2007 See the entire document.	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

25 JULY 2019 (25.07.2019)

Date of mailing of the international search report

26 JULY 2019 (26.07.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,  
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2019/004899**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2018-0006608 A	18/01/2018	KR 10-1913755 B1	05/11/2018
KR 10-1519026 B1	12/05/2015	US 10143974 B2	04/12/2018
KR 10-2017-0079777 A	10/07/2017	CN 108348866 A	31/07/2018
KR 10-2016-0039918 A	12/04/2016	None	
KR 10-2007-0018529 A	14/02/2007	KR 10-0692394 B1	09/03/2007

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**B01D 71/06(2006.01)i, B01D 67/00(2006.01)i, B01D 69/10(2006.01)i, B01D 69/12(2006.01)i, B01D 61/00(2006.01)i, B01D 61/02(2006.01)i, C02F 1/44(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 71/06; B01D 61/00; B01D 61/02; B01D 69/10; B01D 69/12; B01D 71/56; B01D 67/00; C02F 1/44

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 지지체(support), 선택층(selective layer), 유기단량체(organic monomer), 용매(solvent), 박막 복합체 분리막(thin film composite membrane)

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2018-0006608 A (고려대학교 산학협력단) 2018.01.18 단락 [0038]; 및 청구항 1, 4, 5, 8, 9, 12, 13, 17-22 참조.	1-13
X	KR 10-1519026 B1 (한국과학기술연구원) 2015.05.12 단락 [0018]; 및 청구항 1, 15-21, 28 참조.	1-13
X	KR 10-2017-0079777 A (고려대학교 산학협력단) 2017.07.10 단락 [0061]-[0071], [0096]; 및 청구항 1-5, 7-10 참조.	1-13
A	KR 10-2016-0039918 A (주식회사 엘지화학) 2016.04.12 전체 문헌 참조.	1-13
A	KR 10-2007-0018529 A (주식회사 새 한) 2007.02.14 전체 문헌 참조.	1-13

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 07월 25일 (25.07.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 07월 26일 (26.07.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

박태욱

전화번호 +82-42-481-3405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0006608 A	2018/01/18	KR 10-1913755 B1	2018/11/05
KR 10-1519026 B1	2015/05/12	US 10143974 B2	2018/12/04
KR 10-2017-0079777 A	2017/07/10	CN 108348866 A	2018/07/31
KR 10-2016-0039918 A	2016/04/12	없음	
KR 10-2007-0018529 A	2007/02/14	KR 10-0692394 B1	2007/03/09